

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of) **BOX PATENT APPLICATION**
Manabu HIRAOKA et al)
Application No.: Not Assigned) Group Art Unit: Not Assigned
Filed: January 31, 2001)
For: PERFLUORO COMPOUNDS) Examiner: Not Assigned
DECOMPOSITION METHOD AND)
DECOMPOSITION APPARATUS)
THEREFOR)
)



CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-030094

Filed: February 8, 2000.

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: January 31, 2001

By: E. Joseph Gess
E. Joseph Gess
Registration No. 28,510

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 2月 8日

出願番号
Application Number: 特願2000-030094

出願人
Applicant(s): 日本エア・リキード株式会社

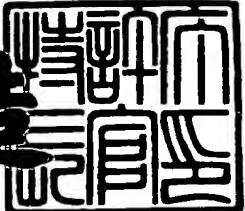
JG821 U.S. PTO
09/772857
01/31/01



2001年 1月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3109245

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P99260AL
 【提出日】 平成12年 2月 8日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B01D 53/70
 【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町新島16番 日本エア・リキード株式会社 播磨テクニカルセンター内
 【氏名】 平岡 学
 【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町新島16番 日本エア・リキード株式会社 播磨テクニカルセンター内
 【氏名】 川中 秀治
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号 日本エア・リキード株式会社 本社・東京マネジメントセンター内
 【氏名】 茨木 義浩
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号 日本エア・リキード株式会社 本社・東京マネジメントセンター内
 【氏名】 安藤 伸一
 【特許出願人】
 【識別番号】 000109428
 【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号
 【氏名又は名称】 日本エア・リキード株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100092266
 【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル
 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100097386

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 室之園 和人

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パーフルオロ化合物の分解方法及び分解装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パーフルオロ化合物を含むガスを固体状の反応剤と加熱下で接觸させて、その反応剤にフッ素成分を固定するパーフルオロ化合物の分解方法において、

前記反応剤が、アルカリ土類金属化合物及び酸化アルミニウムを含有することを特徴とするパーフルオロ化合物の分解方法。

【請求項2】 アルカリ土類金属化合物及び酸化アルミニウムを含有するパーフルオロ化合物の分解用反応剤。

【請求項3】 前記アルカリ土類金属化合物が、酸化マグネシウムである請求項2に記載のパーフルオロ化合物の分解用反応剤。

【請求項4】 固体状の反応剤を充填した反応部と、その反応部にパーフルオロ化合物を含むガスを供給して反応後のガスを排出可能なガス流通経路と、前記反応部又はその反応部に供給されるガスを加熱する加熱手段とを備えるパーフルオロ化合物の分解装置において、

前記反応剤が、請求項2又は3に記載のパーフルオロ化合物の分解用反応剤であることを特徴とするパーフルオロ化合物の分解装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、SF₆、CF₄、C₂F₆等のパーフルオロ化合物（以下、PFCという）を反応剤を用いて分解処理する分解方法、それに用いる反応剤及びその分解装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、PFCは、半導体工場等においてエッチング剤、機器洗浄剤等に使用されている。しかし、そのまま大気放出すると、近年、地球温暖化会議等で取り上げられているように、地球の温暖化を引き起すことが判明しており、使用後

には分解することが望ましいとされている。

【0003】

これまでPFCを分解する技術として、反応剤分解法、触媒分解法、燃焼分解法等が提案されているが、PFCは分子間の結合力がきわめて強く反応性に乏しい（熱分解では、1100℃以上の加熱が必要）ため、反応剤分解法や触媒分解法がエネルギー的に有利となる。このうち、反応剤を用いた分解法は、触媒分解法と比較して、フッ素原子を反応剤に固定できるため、フッ素ガスやフッ酸等が系外に排出されにくく、後処理が不要になるという利点があり、また、原料に水蒸気等を供給する必要がなく、コスト的にも有利な場合も多い。

【0004】

反応剤を用いたPFCの分解法としては、例えば特開平8-187302号公報において弗化炭素類を非酸化性雰囲気中で炭素質固体材料とアルカリ土類金属化合物からなる反応剤に接触させる方法や、特開平10-277363号公報において弗化炭素類を200℃以上で、炭素、アルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含有する反応剤に接触させ、ハロゲン成分を反応剤に固定する方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、炭素質固体材料を含む反応剤を用いる場合、造粒・焼成後の強度が不十分になり易く、また、被処理ガス中に酸素等が含まれる場合に炭素が反応で消費され、これにより反応剤の強度が低下して、所望の反応が行いにくいなどの問題があった。

【0006】

そこで、本発明の目的は、化学的及び強度的により安定な反応剤を用いて、PFCを低温で効率良く、安全に分解処理する分解方法、それに用いる反応剤及びその分解装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、分解反応に使用する反応剤の構成成分

について各種検討したところ、アルカリ土類金属化合物を含有する酸化アルミニウムを反応剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の分解方法は、パーフルオロ化合物を含むガスを固体状の反応剤と加熱下で接触させて、その反応剤にフッ素成分を固定するパーフルオロ化合物の分解方法において、前記反応剤が、アルカリ土類金属化合物及び酸化アルミニウムを含有することを特徴とする。

【0009】

また、本発明の反応剤は、アルカリ土類金属化合物及び酸化アルミニウムを含有するパーフルオロ化合物の分解用反応剤である。

【0010】

上記において、前記アルカリ土類金属化合物が、酸化マグネシウムであることが好ましい。

【0011】

一方、本発明の分解装置は、固体状の反応剤を充填した反応部と、その反応部にパーフルオロ化合物を含むガスを供給して反応後のガスを排出可能なガス流通経路と、前記反応部又はその反応部に供給されるガスを加熱する加熱手段とを備えるパーフルオロ化合物の分解装置において、前記反応剤が、上記の如きパーフルオロ化合物の分解用反応剤であることを特徴とする。

【0012】

〔作用効果〕

本発明の分解方法によると、アルカリ土類金属化合物及び酸化アルミニウムを含有する反応剤を使用するため、実施例の結果が示すように、化学的及び強度的により安定な反応剤を用いて、PFCを低温で効率良く、安全に分解処理することができる。その理由の詳細は明らかではないが、次のように推測される。

【0013】

つまり、アルカリ土類金属化合物がパーフルオロ化合物と反応してフッ素成分を固定する際、酸化アルミニウムが当該反応を促進させる触媒的な働きを有する

と考えられる。このため、酸化アルミニウムはその間の反応では消費されず、これをバインダー成分とするため、化学的及び強度的により安定な反応剤となる。なお、酸化アルミニウムは単独でもPFCの分解に対して触媒又は反応剤としての機能を有するため、アルカリ土類金属化合物が消費されてもPFCの分解率をある程度維持することができる。

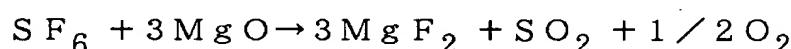
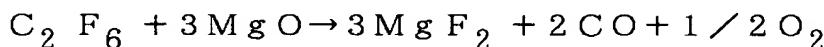
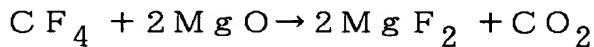
【0014】

また、本発明の反応剤によると、上記と同様の理由により、化学的及び強度的により安定な反応剤を用いて、PFCを低温で効率良く、安全に分解処理することができる。

【0015】

前記アルカリ土類金属化合物が酸化マグネシウムである場合、下記の反応式により、直接、効率良くPFCを分解することができると考えられる。

【0016】



また、他のアルカリ土類金属酸化物についても同様の反応が推定される。なお、金属炭酸塩や金属硝酸塩などの場合には、製造時の焼成中や分解反応中に金属酸化物が生成するなどし、素反応の一部として上記反応が考えられる。

【0017】

一方、本発明の分解装置によると、上記と同様に、化学的及び強度的により安定な反応剤を用いて、PFCを低温で効率良く、安全に分解処理することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、PFC分解用反応剤、PFCの分解装置、PFCの分解方法の順で説明する。

【0019】

[PFC分解用反応剤]

本発明のPFC分解用反応剤は、アルカリ土類金属化合物及び酸化アルミニウムを含有するものである。

【0020】

アルカリ土類金属化合物を構成するアルカリ土類金属としては、Be、Mg、Ca、Sr、Baなどが挙げられ、好ましくはCaとMgである。また、アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または炭酸塩等の塩類が挙げられ、好ましいものはアルカリ土類金属の酸化物である。CaまたはMgの酸化物、水酸化物または炭酸塩などの原料の具体例としては、生石灰、消石灰、大理石、炭酸マグネシウム、ドロマイト等が挙げられる。

【0021】

これらのアルカリ土類金属化合物は単独又は混合して使用できる。これらの金属化合物の含有量は、総量で通常、0.1～90重量%、好ましくは1～70重量%、より好ましくは5～50重量%である。これらの金属化合物の含有量が多い程、処理能力が増加するが、含有量が多過ぎると、初期の物性や反応時の物性が低下する傾向がある。

【0022】

酸化アルミニウムとしては、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、これらの混合物などが反応活性が高いため好ましい。酸化アルミニウムの含有量は、通常、10～99.9重量%、好ましくは20～99重量%、より好ましくは50～95重量%である。

【0023】

また、任意成分として、ポリビニルアルコールなどの有機バインダー、又はシリカ系、水酸化カルシウムなどの無機バインダーを使用することもでき、このようなバインダーは、好ましくは反応剤中に20重量%以下で配合される。その他、原料に同伴する不純物などを含有してもよい。また、Zn、Ti、Ni、Fe、Co、Zr、Ptなどの触媒成分を更に含有させてもよく、これらの成分を予めアルミナに担持させてもよい。

【0024】

本発明の反応剤は、上記の成分を含有する固形物であり、分解に供するガスと

の接触機会を高める上では、2～5mmの粒径を有する粒状物が好ましい。また、粒径が100μm以下の原料が均一に混ざり合ったポーラスな造粒物であるのが好ましい。粒状物とするには、前記した各原料の粉体を混合し、適量の水と共に、或いは、場合によっては適切なバインダーを加えて混練・造粒し、次いで乾燥して水分を蒸発させるという工程で造粒物とすればよい。

【0025】

特に好ましい粒状物は焼成された粒状物であり、焼成後に粉碎して粒状物としたものでもよい。焼成後に粉碎する場合、各原料を混合して圧縮成型後に焼成し、これを粉碎して分級するなどすればよい。

【0026】

混練に使用する混練機としては、混合・造粒が同時に行えるものが好ましく、例えば、ヘンシェルミキサーや縦型ミキサーを用いると混合と造粒を同時にを行うことができる。但し、原料の混合をヘンシェルミキサーやV型混合機で行い、次いで造粒を皿型造粒機やドラムペレタイザーで行ってもよい。

【0027】

[PFCの分解装置]

本発明のPFCの分解装置は、図1に示すように、固体状の反応剤1を充填した反応部2と、その反応部2にパーカルオロ化合物を含むガスを供給して反応後のガスを排出可能なガス流通経路3a～3cと、前記反応部2又はその反応部2に供給されるガスを加熱する加熱手段4a, 4bとを備える。本実施形態では、被処理ガスの供給量や希釈濃度を調節する弁V1, V2と、被処理ガスを予熱する予熱器5と、排出されるガスを冷却する冷却器6とを更に備える例を示す。

【0028】

半導体製造設備からの排ガスとして供給される含PFCガスは、弁V2により供給量が調節され、窒素ガス等の希釈ガスの供給量を弁V1により調節することで、被処理ガスの総供給量や希釈濃度が調節される。その後、被処理ガスは、予熱器5の管部5aに導入され、反応部2から排出され容器5bに導入された高温ガスと熱交換して、予熱される。

【0029】

反応部2は、アルミナ炉芯管などの1000℃以上の高温でも耐えうる材質で作製した内筒2aと外筒2bとを備え、その間に本発明の反応剤1を充填・支持してある。反応部2の外筒2bの周囲には、セラミックヒータなどの電気ヒータを備える加熱手段4bが設けられており、また、内筒2aの内部には電気ヒータを備える加熱手段4aが設けられており、反応剤1は加熱手段4aと加熱手段4bの両者により加熱される。反応剤1の各部には、温度制御のためのセラミック保護管付熱電対を設置してある（図示省略）。なお、反応剤1を複数段に分けて充填し、下側の反応剤ほど強度が高いものを使用してもよい。

【0030】

予熱された被処理ガスは、ガス流通経路3aを介して反応部2の内筒2aに導入され、加熱手段4aで反応温度付近まで加熱される。加熱された被処理ガスは、下部のガス流通経路3bを経た後、粒状の反応剤1と接触しつつ間隙を流通し、分解反応した後、ガス流通経路3cを経て排出される。

【0031】

排出されたガスは、予熱器5を経て、空冷ファンを備える冷却器6で適当な温度まで冷却され、排出される。

【0032】

なお、窒素ガス希釈、空気希釈による窒素酸化物、フッ化水素などが生成するほか、硫黄酸化物が生成される場合があるため、これらの分解生成物を除去するために、反応部2の後段に処理塔を設置してもよい。

【0033】

また、反応部2を2基並列に設けて、反応剤1の消費状態を反応部2の後段に設けたフッ素成分検出手段により検知して、両者の反応部2を交互に使用するようにしてもよい。また、フッ素成分検出手段の後段にフッ素成分を除去する吸着部（ソーダライム等）を設けてもよい。

【0034】

〔PFCの分解方法〕

本発明のPFCの分解方法は、パーフルオロ化合物を含むガスを固体状の反応剤と加熱下で接触させて、その反応剤にフッ素成分を固定するパーフルオロ化合

物の分解方法において、前記反応剤が前述の如き本発明の反応剤であることを特徴とする。当該反応剤や分解操作、分解装置については前述の通りであるため、以下、分解方法の原料、条件等について説明する。

【0035】

被処理ガスは、パーフルオロ化合物を含むガスであり、パーフルオロ化合物の濃度は、0.1～10 v o l %程度が好ましい。特に、窒素ガス、希ガス等の不活性ガスで希釈されていることが好ましい。

【0036】

パーフルオロ化合物としては、 SF_6 、 CF_4 、 C_2F_6 、 NF_3 などが挙げられる。なお、半導体製造設備からの排ガスの場合、同時にフルオロ炭化水素、含塩素フルオロ化合物なども含有される場合があり、本発明の分解方法はこれらに対しても有効である。

【0037】

加熱温度は、含有されるパーフルオロ化合物や他の反応条件によるため、分解率との兼ね合いで適宜決定するのが好ましい。一般的には、500°C以上に加熱するのが好ましく、特に700～800°Cで100%に近い分解率を得ることができる。なお、 NF_3 の場合には、250°C以上で分解が可能である。

【0038】

被処理ガスのガス流量は、例えば200 gの反応剤に対して2～10 L/min程度が好ましく、また、空間速度100～2000 hr⁻¹程度が好ましい。なお、反応剤の充填高さ（見掛け滞留長さ）は50 mm以上が好ましく、250 mm以上がより好ましい。

【0039】

【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

【0040】

実施例1

CF_4 ガスをあらかじめ窒素ガスにて1 v o l %に希釈した後、反応剤を400 g充填した内径50 mmの高温処理筒内（反応部）に2 L/min ($SV = 2$)

40 hr^{-1}) にて導入しながら、内蔵ヒーターにて内部温度を約800°Cに制御しつつ分解反応を行った。その際、反応剤としては、MgO粉末5重量部とAl₂O₃粉末95重量部とを少量の水分とともに混合して圧縮成形した後、粉碎・分粒した直径約3mmのMgO-Al₂O₃系反応剤(MgO: 5重量%)を使用した。

【0041】

排出されるガスを非分散型赤外線吸収スペクトル(ND-IR)により測定し、次式によりCF₄の分解率を求めた。

【0042】

$$\text{分解率} = (\text{供給ガス中CF}_4 \text{濃度} - \text{排出ガス中CF}_4 \text{濃度}) / \text{供給ガス中CF}_4 \text{濃度} \times 100 \text{ (%)}$$

その結果、内部温度が800°Cに到達した時点で分解率は100.0%となり、150分間ほど分解率100.0%を維持した後、徐々に分解率が低下し、190分後に分解率90%以下となった。なお、分解率100%の状態では、排出ガス中にフッ素ガス等のフッ素成分は殆ど存在しなかった。

【0043】

実施例2

実施例1において、反応剤として、MgO-Al₂O₃系反応剤(MgO: 1重量%)を使用する以外は、実施例1と同じ条件にてCF₄ガスの分解を行った。その結果、内部温度が800°Cに到達した時点で分解率は約100%となり、120分後から徐々に分解率が低下し、150分後に分解率90%以下となった。

【0044】

比較例1

実施例1における、MgO-Al₂O₃系反応剤の代わりに、活性Al₂O₃剤(住友化学製、NKHD-46HD)を使用する以外は、実施例1と同じ条件にてCF₄ガスの分解を行った。その結果、最高分解率は100%となったが、排出ガス中にはかなりHF及びF₂が検出され、50分間しか分解率100%を維持できず、分解率90%以上の維持時間も90分間であった。

【0045】

比較例2

実施例1において、反応剤として、Ni-MgO系反応剤 (MgO: 13.5重量%、Ni: 38重量%) を使用する以外は、実施例1と同じ条件にてCF₄ガスの分解を行った。その結果、最高でも分解率は約20%と低かった。

【0046】

比較例3

実施例1において、反応剤として、直径約5mmのNa₂O-Al₂O₃系反応剤 (Na₂O: 1重量%) を使用する以外は、実施例1と同じ条件にてCF₄ガスの分解を行った。その結果、最高分解率は100%となったが、30分間しか分解率100%を維持できず、分解率90%以上の維持時間も70分間であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の分解装置の一例を示す概略構成図

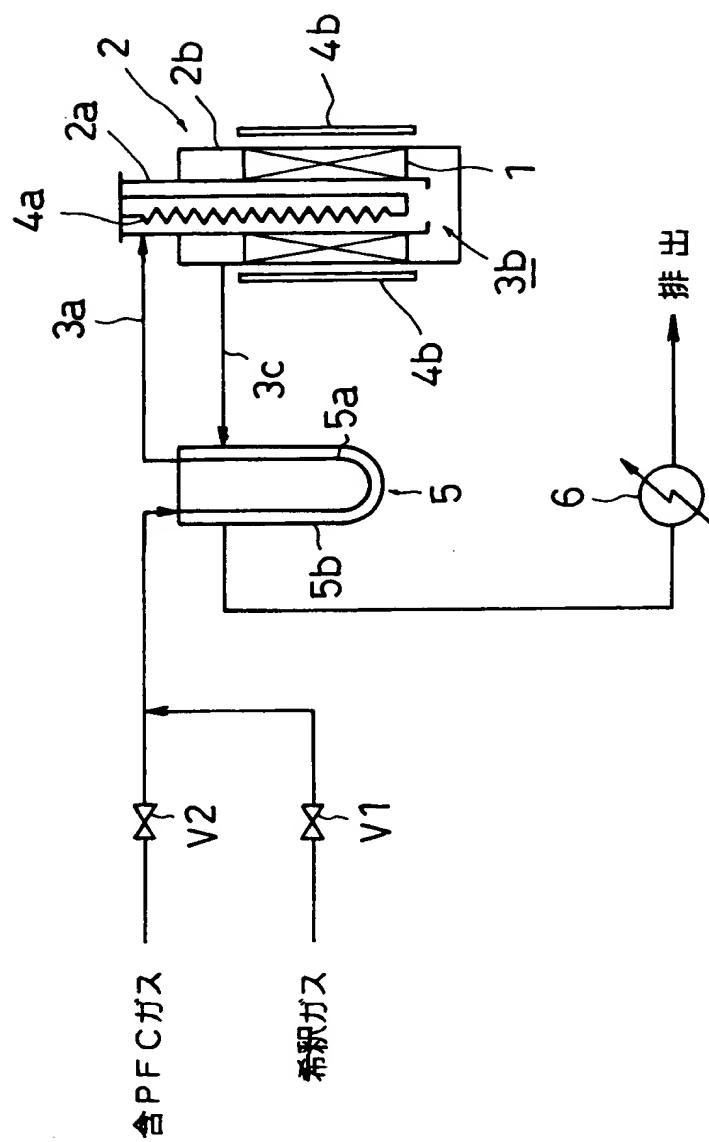
【符号の説明】

- 1 反応剤
- 2 反応部
- 3a～3c ガス流通経路
- 4a, 4b 加熱手段

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学的及び強度的により安定な反応剤を用いて、PFCを低温で効率良く、安全に分解処理する分解方法、それに用いる反応剤及びその分解装置を提供する。

【解決手段】 パーフルオロ化合物を含むガスを固体状の反応剤と加熱下で接触させて、その反応剤にフッ素成分を固定するパーフルオロ化合物の分解方法において、前記反応剤が、アルカリ土類金属化合物及び酸化アルミニウムを含有することを特徴とする。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000109428]

1. 変更年月日 1999年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都江東区東雲1丁目9番1号

氏 名 日本エア・リキード株式会社